



CONCEDIDA

463341

10	ES	11	21	10	A1
NUMERO		FECHA DE PRESENTACION			
		19-October-1.977			

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO 43712/76	52 FECHA 21-10-76	53 PAIS Gran Bretaña
--	----------------------	-------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION  
"UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR EL COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE PLATA QUE HAN SIDO EMPLEADOS EN LA PREPARACION DE OXIDO DE ETILENO"

71 SOLICITANTE (S)  
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.  
( K 273 SPA)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Carel van Bylandtlaan 30 la Haya, Holanda

72 INVENTOR (ES)  
Ian Ernest Maxwell

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.971)

5

10

15

El invento se refiere a un procedimiento para mejorar el comportamiento de los catalizadores de plata que han sido empleados en la preparación de óxido de etileno haciendo reaccionar etileno con oxígeno molecular.

20

Se sabe que la actividad de los catalizadores de plata, y particularmente su selectividad con respecto a la formación de óxido de etileno disminuye a menudo durante el empleo de estos catalizadores en la fabricación de óxido de etileno.

25

La memoria de patente alemana 2.519.599 descri

be un procedimiento para la reactivación de catalizadores usados impregnando el catalizador con una solución de impregnación que consiste en 0,2 a 5% en peso de agua, 0,05 a 0,4% en peso de nitrato de cesio y/o rubidio, y un alcohol alifático que tiene 1-3 átomos de carbono y evaporar subsiguientemente el alcohol a una temperatura de 70 a 120°C, opcionalmente purgando con nitrógeno, con lo que se deposita sobre el catalizador de 1 a 1000 ppm de cesio y/o rubidio.

En la solicitud de la patente británica número 12.129/76 se menciona que la selectividad de los catalizadores de plata usados puede mejorarse depositando de 0,00004 a 0,008 pesos equivalente-gramo por kilogramo (basado en el catalizador completo) de iones de uno o más de los metales alcalinos potasio, rubidio o cesio sobre el catalizador. Esto puede hacerse impregnando el catalizador con una solución de uno o más compuestos, por ejemplo sales, de estos metales alcalinos en un disolvente adecuado, tal como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, acetona, acetato de metilo o tetrahidrofurano.

Sin embargo, la mejora de la selectividad obtenida por medio de la deposición antes mencionada de metales alcalinos sobre catalizadores de plata usados, no es siempre tan elevada como se desearía. Esto puede ser particularmente el caso cuando el catalizador de plata contiene

ne ya metales alcalinos, tales como por ejemplo los catali-  
zadores descritos en la patente británica 1.413.251 o cuan-  
do el catalizador está parcialmente envenenado con contami-  
nantes, tal como por ejemplo compuesto de azufre.

5                    Ahora se ha encontrado que al reactivar dichos  
catalizadores pueden obtenerse mejores resultados cuando el  
catalizador de plata usado se lava con agua o una mezcla de  
agua con un disolvente orgánico miscible en agua antes de  
que el metal alcalino se deposite sobre él. Esto es muy  
10 sorprendente porque se establece en la memoria de la paten-  
te alemana Nº 2.519.599 que la presencia de más del 10% en  
peso de agua en la solución de impregnación perjudica al ca-  
talizador. También es evidente del Ejemplo 20 de dicha me-  
15 moria de patente alemana que un catalizador de plata usado  
pero todavía bastante activo está casi completamente desac-  
tivado tratándolo con una solución acuosa de nitrato de ce-  
sio.

                  La firma solicitante ha encontrado que cuando  
un catalizador de plata usado se lava con agua o una mez-  
20 cla de agua con un disolvente orgánico miscible en agua su  
selectividad disminuye sustancialmente. Sin embargo, tam-  
bién se ha encontrado que la actividad y/o selectividad  
del catalizador puede aumentarse depositando sodio, pota-  
sio, rubidio y/o cesio sobre el catalizador lavado. Por es-  
25 te procedimiento pueden prepararse catalizadores que son

más activos y/o selectivos que el catalizador usado no tratado. La mezcla de agua con el disolvente orgánico miscible en agua, contiene preferiblemente al menos 10% en peso, más preferiblemente al menos 50% en peso de agua, pero dicha agua es el agente de lavado más preferido. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son metanol, etanol, isopropanol y acetona.

Por lo tanto, de acuerdo con el presente invento un procedimiento para mejorar el comportamiento de catalizadores de plata que han sido usados en la preparación de óxido de etileno haciendo reaccionar etileno con oxígeno molecular comprende: a) lavar el catalizador usado con agua o una mezcla de agua con un disolvente orgánico miscible en agua, y b) depositar de 0,00004 a 0,008 pesos equivalentes-gramo por kilogramo (basado en el catalizador total) de iones de uno o más de los metales alcalinos sodio, potasio, rubidio, cesio sobre el catalizador de lavado.

El lavado puede llevarse a cabo de cualquier forma convencional, por ejemplo por percolación del catalizador de plata usado con 1 a 10 veces su volumen de agua, a temperatura ambiente. Alternativamente, a modo de ejemplo un volumen de agua de 0,5-10 veces el volumen del catalizador puede recircularse sobre el catalizador 2 a 10 veces. Después de escurrir el líquido este procedimiento puede repetirse una o dos veces más con agua de nueva aporta-

1 ción. Preferiblemente después de la etapa de lavado se se-  
ca el catalizador. Este puede hacerse calentando el catali-  
zador preferiblemente a una temperatura entre 50 y 200°C --  
5 dependiendo del disolvente que ha de separarse. Más preferi-  
blemente el catalizador se seca purgándolo con una corrien-  
te gaseosa, por ejemplo nitrógeno, aire, hidrógeno o meta-  
no, preferiblemente a una temperatura entre 15 y 200°C. Si  
se desea, con el fin de reducir los tiempos de secado, la -  
etapa de secado puede ser precedida por lavado del cataliza-  
10 dor con un disolvente miscible en agua de bajo punto de ebu-  
llición, que tiene preferiblemente un punto de ebullición --  
por debajo de 100°C, por ejemplo metanol, etanol, isopropa-  
nol o acetona.

15 Los iones de sodio, potasio, rubidio y/o cesio pueden  
depositarse sobre el catalizador lavado impregnándolo con  
una solución de uno o más compuestos de estos metales alcali-  
nos en un disolvente adecuado, particularmente un disol-  
vente orgánico. Ejemplos de compuestos adecuados son los  
20 hidróxidos, nitratos, cloruros, yoduros, bromuros, bicarbo-  
natos y carbonatos de sodio, potasio, rubidio o cesio o --  
derivados orgánicos de estos metales alcalinos, por ejem-  
plo, sus alcóxidos, tal como los isopropóxidos, o sus sa--  
les con ácidos carboxílicos orgánicos tal como por ejemplo  
los acetatos, oxalatos, tartratos y lactatos. Disolventes  
25 adecuados son por ejemplo los alcoholes que tienen de 1 a

6 átomos de carbono, tal como por ejemplo metanol, etanol  
e isopropanol y acetona, acetato de metilo y tetrahidrofu-  
rano. Si se desea, la solubilidad de los compuestos de me-  
tal alcalino en el disolvente puede aumentarse por el em-  
5 pleo de agentes acomplejantes, tal como por ejemplo políete-  
res macrocíclicos, del tipo descrito en las memorias de la  
patente británica 1.108.921 y 1.285.367, o por la adición  
de agua. La cantidad de agua en el disolvente está prefe-  
riblemente por debajo del 20% en peso, más preferiblemente  
10 por debajo del 10% en peso. La acetona es el disolvente  
preferido. La cantidad de la solución de impregnación y  
la concentración del metal alcalino en ella debe ser sufi-  
ciente para depositar entre 0,00004 y 0,008, preferiblemen-  
te entre 0,0001 y 0,002 pesos equivalente-gramo por kilo-  
15 gramo de catalizador total del metal alcalino sobre el ca-  
talizador. Si se desea la solución de impregnación puede  
recircularse sobre el catalizador.

Después de la impregnación con la solución del  
(los) compuesto(s) de metal alcalino, el exceso del disolven-  
20 te debe eliminarse. Esto puede hacerse a presión atmosféri-  
ca, subatmosférica o superatmosférica. El catalizador pue-  
de calentarse a una temperatura, por ejemplo entre 50 y  
200°C, durante un tiempo entre por ejemplo 0,5 y 48 horas,  
particularmente entre 2 y 16 horas dependiendo del disolven-  
25 te que ha de eliminarse. Durante el tratamiento de secado

un gas tal como por ejemplo nitrógeno, aire, hidrógeno, gases nobles, dióxido de carbono, metano o mezclas de estos gases puede hacerse pasar sobre el catalizador. También puede emplearse liofilización o secado a vacío a temperatura ambiente.

Si se desea, el procedimiento del invento puede llevarse a cabo en el reactor usado para la fabricación de óxido de etileno. Por ejemplo, agua y la solución de impregnación de uno o más compuestos de sodio, potasio, rubidio o cesio pueden hacerse pasar sucesivamente a través del reactor que contiene el catalizador de plata usado, y las etapas de secado intermedias y finales pueden efectuarse calentando el catalizador en una corriente gaseosa adecuada.

El procedimiento del invento no solamente mejora la selectividad de los catalizadores de plata sino que a menudo también su actividad. Esto significa que después de la reactivación el catalizador puede dar una conversión mayor a la misma temperatura de reacción que antes del procedimiento de reactivación, o alternativamente, alcanza la misma conversión a temperatura más baja. El empleo de temperaturas de reacción más bajas es de interés práctico puesto que la formación de productos secundarios indeseables, tal como dióxido de carbono, formaldehído y/o acetaldehído, aumenta a temperaturas superiores.

Los catalizadores de plata reactivados de acuerdo con el invento pueden emplearse para la producción de óxido de etileno poniendo en contacto etileno en fase vapor con un gas que contiene oxígeno molecular a una temperatura de 150-300°C, preferiblemente 190-285°C, más preferiblemente 210 a 275°C en presencia de dicho catalizador. Las condiciones adicionales para llevar a cabo dicho procedimiento han sido descritas en la técnica anterior, por ejemplo en la técnica anterior mencionada en la solicitud de patente británica 1.413.251.

En una aplicación preferida de los catalizadores de plata reactivados del invento, el óxido de etileno se produce poniendo en contacto un gas que contiene oxígeno (conteniendo al menos 95% de oxígeno) junto con etileno, un gas diluyente y un moderador, con un catalizador de acuerdo con el invento a una temperatura en el intervalo de 190°C a 285°C y preferiblemente 210°C a 275°C.

El óxido de etileno resultante se separa y recupera de los productos de reacción por métodos convencionales.

La reactivación de los catalizadores de plata de acuerdo con el presente invento así como el empleo de estos catalizadores en la producción de óxido de etileno será descrita además por los Ejemplos siguientes:

EJEMPLO I

Un catalizador de plata usado que contiene potasio del tipo descrito en la memoria de la patente británica 1.413.251 (Catalizador A) se ensayó para la producción de óxido de etileno cargándolo en un reactor de tubo con un diámetro interno de 2 cm y una longitud de lecho de 20 cm. Una mezcla gaseosa que consistía en 25% en moles de etileno, 8% en moles de oxígeno, 1,7 ppm de dicloroetano y el resto nitrógeno se hizo pasar sobre el catalizador a presión atmosférica y a una velocidad espacial horaria gaseosa de  $250 \text{ h}^{-1}$ .

La selectividad para óxido de etileno alcanza a una conversión de oxígeno del 40% en moles, y la temperatura requerida para alcanzar esa conversión de oxígeno se indican en la Tabla I.

Los catalizadores B, C y D siguientes, se ensayaron de forma idéntica.

El catalizador B se preparó empapando 100 g del catalizador A con 100 ml de una solución de 43,3 mg de CsCl en acetona que contenía 5% en peso de agua durante al menos 10 minutos. Después de escurrir la solución en exceso el catalizador se secó en una estufa a  $120^{\circ}\text{C}$  durante 16 horas.

El catalizador C se preparó lavando 100 g de catalizador dos veces durante media hora con 200 ml de

agua mientras se agitaba a una temperatura de 20°C, escurriendo el agua en exceso y luego secando en aire en una estufa a 120°C durante 16 horas.

El catalizador D se preparó empapando 100 g del catalizador C con 100 ml de una solución de 43,3 mg de CsCl en acetona que contenía 5% en peso de agua durante al menos 10 minutos. El catalizador se secó del mismo modo que el catalizador B.

10

TABLA I

Catalizador	Selectividad para óxido de etileno, % en moles a una conversión de oxígeno de 40% en moles.	Temperatura, °C
-------------	---	-----------------

15

A	70,3	268
B	74,0	281
C	59,1	265
D	75,6	258

20

De la Tabla I se deduce que el catalizador D que se obtenía reactivando el catalizador gastado (catalizador A) por medio del procedimiento de acuerdo con el invento es más activo y selectivo que el catalizador A. El catalizador D es también más activo y selectivo que el cata

25

lizador B obtenido, tratando el catalizador A con una solución que contiene cesio sin lavado con agua precedente. La baja selectividad del catalizador C muestra la influencia desfavorable de lavar el catalizador sólo con agua.

5

#### EJEMPLO II

Un catalizador gastado de plata que contiene potasio del tipo descrito en la memoria de la patente británica 1.413.251 (Catalizador E) se ensayó para la producción de óxido de etileno de forma similar a la descrita en el Ejemplo I.

10

La selectividad para óxido de etileno alcanza a una conversión de oxígeno de 40% en moles, y la temperatura requerida para alcanzar esa conversión de oxígeno se indican en la Tabla II.

15

Los catalizadores F, G y H siguientes se ensayaron de forma idéntica.

El catalizador F se preparó lavando 200 g de catalizador E dos veces durante 1 hora con 1000 ml de agua a una temperatura de 20°C y secándolo luego a 120°C durante 16 horas.

20

El catalizador G se preparó empapando 100 g de catalizador F con 100 ml de una solución de 20 mg de NaCl en acetona que contenía 5% en peso de agua durante al menos 10 minutos. El catalizador se secó de la misma for-

25

ma que el catalizador F.

El catalizador H se preparó empapando 100 g de catalizador F con 100 ml de una solución de 20 mg de KCl en acetona que contenía 5% en peso de agua durante al menos 10 minutos. El catalizador se seco de la misma forma que el catalizador F.

TABLA II

Catalizador	Selectividad para óxido de etileno, % en moles a una conversión de oxígeno de 40% en moles	Temperatura °C
E	72,5	267
F	61	267
G	71,4	262
H	72,5	261

EJEMPLO III

Un catalizador usado de plata que contiene potasio del tipo descrito en la memoria de la patente británica 1.413.251 (Catalizador I) se ensayó para la producción de óxido de etileno cargándolo en un reactor de tubo con un

diámetro interno de 2 cm y una longitud de lecho de 20 cm. Una mezcla gaseosa que consistía en 30% en moles de etileno, 7,5% en moles de oxígeno, 7 ppm de cloruro de vinilo y el resto nitrógeno se hizo pasar sobre el catalizador a  
5 presión atmosférica y una velocidad espacial horaria gaseosa de  $240 \text{ h}^{-1}$ .

La selectividad para óxido de etileno alcanza da a una conversión de oxígeno del 40% en moles, y la temperatura requerida para alcanzar esa conversión de oxígeno  
10 se indican en la Tabla III.

Los catalizadores J y K siguientes se ensayaron de forma similar.

El catalizador J se preparó lavando 100 g de catalizador I cuatro veces durante 1 hora con 200 ml de  
15 agua destilada, mientras se agitaba a una temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ , escurriendo el exceso de agua, y agitando luego el catalizador con 200 ml de acetona durante media hora. Después de escurrir el exceso de acetona el catalizador se se  
20 có en aire en una estufa a  $120^{\circ}\text{C}$  durante 16 horas.

El catalizador K se preparó impregnando 100 g del catalizador J con 200 ml de una solución de 50 mg de  
25  $\text{CaCl}_2$  en acetona que contenía 5% en peso de agua. La impregnación se llevó a cabo por percolación de la solución sobre el catalizador un período de 15 minutos y recogiendo la solución efuente. Este procedimiento se repitió 4 ve-

ces más por percolación de la solución efluente sobre el catalizador después de lo cual la solución de impregnación se escurrió y el catalizador se secó en una estufa a 120°C durante 16 horas.

5

TABLA III

10	Catalizador	Selectividad para óxido de etileno, en % moles a una conversión de oxígeno de 40% en moles	Temperatura °C
	I	72,2	260
	J	69,3	256
15	K	77,8	259

20

25

27097

REIVINDICACIONES

5

10

15

1ª.- Un procedimiento para mejorar el comportamiento de los catalizadores de plata que han sido empleados en la preparación de óxido de etileno haciendo reaccionar etileno con oxígeno molecular que comprende : a) lavar el catalizador usado con agua o una mezcla de agua con un disolvente orgánico miscible en agua y b) depositar de 0,00004 a 0,008 pesos equivalente-gramo por kilogramo (basado en el catalizador completo) de iones de uno o más de los metales alcalinos sodio, potasio, rubidio o cesio sobre el catalizador lavado.

20

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que después de la etapa de lavado se seca el catalizador.

25

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que el secado se lleva a cabo calentando el catalizador a una temperatura entre 50 y 200°C.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin

dicación 2ª, en el que el secado se lleva a cabo purgando el catalizador con una corriente gaseosa a una temperatura entre 15 y 200°C.

5 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 4ª, en el que la etapa de secado está precedida por lavado del catalizador con un disolvente miscible en agua que hierve por debajo de 100°C.

10 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el que el disolvente es metanol, etanol, isopropanol o acetona.

15 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que los iones de metal alcalino se depositan sobre el catalizador lavado, impregnándolo con una solución de uno o más compuestos de los metales alcalinos en un disolvente.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª, en el que el disolvente es un alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

20 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª, en el que el disolvente es acetona.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª o 9ª, en el que el disolvente contiene agua.

25 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, en el que la cantidad de agua está por debajo de 20% en peso.

1 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11ª, en el que la cantidad de agua está por debajo del 10% en peso.

5 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, en el que la cantidad de metal alcalino depositado sobre el catalizador - lavado está entre 0,0001 y 0,002 pesos equivalente-gramo por kilogramo de catalizador total.

10 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7ª a 13ª, en el que el catalizador impregnado se seca a una temperatura entre 50 y 200°C durante un tiempo entre 0,5 y 48 horas.

15 15ª.- Un procedimiento para mejorar el comportamiento de los catalizadores de plata que han sido empleados en la preparación de óxido de etileno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 07.DIC.1977

P.A.

**Fernando de Elizaburu**  
Por Poder.